

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
—  
PARIS

(11) N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

2 740 037

(21) N° d'enregistrement national :

95 12208

(51) Int Cl<sup>e</sup> : A 61 K 7/50, 7/48, 7/06, 7/02

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 18.10.95.

(30) Priorité :

(71) Demandeur(s) : RHONE POULENC CHIMIE — FR.

(72) Inventeur(s) : RICCA JEAN MARC.

(43) Date de la mise à disposition du public de la  
demande : 25.04.97 Bulletin 97/17.

(56) Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : Se reporter à la fin du  
présent fascicule.

(60) Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire :

(54) COMPOSITIONS COSMÉTIQUES POUR LE CHEVEU ET LA PEAU A BASE DE POLYORGANOSILOXANES  
FONCTIONNALISÉS GREFFÉS.

(57) Composition cosmétique pour le cheveu et/ou la peau,  
comprenant un copolymère polyorganosiloxane fonctionna-  
lisé greffé susceptible d'être obtenu par polymérisation par  
voie radicalaire d'au moins un monomère éthyléniquement  
insaturé et d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé suscep-  
tible de réagir par voie radicalaire avec ledit ou les dits mo-  
nomère(s) éthyléniquement insaturé(s).

FR 2 740 037 - A1



BEST AVAILABLE COPY

La présente invention a pour objet des compositions cosmétiques destinées à être utilisées sur le cheveu et/ou la peau. Elles sont à base de polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés ; elles peuvent contenir différents autres ingrédients, notamment des agents conditionneurs pour le cheveu et/ou la peau. Ces compositions, de par leur application externe sur la peau, peuvent être en outre utilisées pour transporter et/ou délivrer à travers la peau un certain nombre de produits actifs cosmétiques ou pharmaceutiques.

On entend par le terme composition ou formulation cosmétique tous les produits ou préparations cosmétiques comme celles décrites dans l'annexe I ("illustrative list by category of cosmetic products") de la directive européenne n° 76/768/CEE du 27 juillet 1976 dite directive cosmétique.

La Demanderesse a trouvé que certains copolymères polyorganosiloxanes fonctionnalisés greffés sont particulièrement aptes à être utilisés dans les compositions cosmétiques pour le cheveu ou la peau.

La présente invention a pour objet une composition cosmétique pour le cheveu et/ou la peau, caractérisée en ce qu'elle comprend au moins un copolymère polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé susceptible d'être obtenu par polymérisation par voie radicalaire d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé susceptible de polymériser par voie radicalaire et d'un polyorganosiloxane fonctionnalisé linéaire, cyclique ou tridimensionnel, de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000, de préférence de l'ordre de 2000 à 30 000 contenant des motifs semblables ou différents de formule (I):



formule dans laquelle :

- les symboles R sont semblables ou différents et représentent un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, un groupe aryle ou aralkyle en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, éventuellement substitué par des atomes d'halogène (fluor notamment);
- les symboles X sont semblables ou différents et représentent une fonction réactive liée à un atome de silicium par une liaison Si-C ou Si-O-C ;
- les symboles Y sont semblables ou différents et représentent un reste hydrocarboné éthyléniquement insaturé pouvant contenir un ou plusieurs hétéroélément(s) O ou N, reste lié à un atome de silicium du motif de formule (I) par une liaison Si-C et susceptible de réagir par voie radicalaire avec ledit ou les dits monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) ;
- a, b et c sont égaux à 0, 1, 2, ou 3;
- a+b+c = 0, 1, 2 ou 3 ;
- le taux de motifs SiO<sub>4/2</sub> étant inférieur à 30% en mole ;

le nombre de motifs de formule (I) dans lesquels l'atome de silicium porte une fonction X et/ou un reste Y est tel que lesdits polyorganosiloxanes contiennent

- de 0 à 100 milliéquivalents, de préférence de 5 à 50 milliéquivalents, de fonctions X pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I),
- 5 - au moins 200 milliéquivalents, de préférence de 200 à 500 milliéquivalents, de restes Y pour 100 grammes de polyorganosiloxane de formule (I).

Ledit copolymère polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé sera ci-après dénommé par simplification "copolymère silicone greffé".

Parmi les monomères polymérisables par voie radicalaire dont dérivent lesdits 10 copolymères silicones greffés, on peut citer ceux du type :

- . . esters monoéthyléniquement insaturés d'acides carboxyliques saturés (acétate, propionate, butyrate, stéarate, benzoate ... de vinyle)
- . . les esters saturés et amides d'acide carboxylique monoéthyléniquement insaturés (acrylates et méthacrylates d'alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> tels que méthyle, butyle, heptyle, 15 propyle, heptadécanyle ..., acrylamide, méthacrylamide ...)
- . . les nitriles monoéthyléniquement insaturés (acrylonitrile, méthacrylonitrile ...)
- . . les acides carboxyliques monoéthyléniquement insaturés (acide acrylique, méthacrylique, itaconique, maleique ...)
- . . les hydroxyalkyl- ou aminoalkyl- esters d'acides carboxyliques monoéthyléniquement insaturés (acrylate d'hydroxyéthyle, hydroxypropyle ..., méthacrylate de 2-aminoéthyle 20 ...)
- . . les monomères vinylaromatiques (styrène, vinyltoluène ...)
- . . l'acrylate ou méthacrylate de dicyclopentadiényle
- . . . . .

25 Parmi ces monomères on peut mentionner tout particulièrement les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, l'acide acrylique ou méthacrylique et leurs mélanges.

Parmi les radicaux R figurant dans la formule (I), on peut citer les groupes méthyle, éthyle, octyle, trifluoropropyle, phényle ... ; de préférence au moins 80% molaire desdits radicaux R représentent un groupe méthyle ou phényle.

30 On entend par "fonction réactive" toute fonction susceptible de réagir chimiquement par addition, polyaddition, condensation, polycondensation, déshydrogénopolycondensation, ce éventuellement sous l'action de la chaleur et/ou à l'aide d'un catalyseur

35 Comme exemple de fonction réactive X, on peut citer :

- la fonction hydrogénio ;
- ainsi que des groupes hydrocarbonés pouvant contenir de 1 à 22 atomes de carbone du type

. alcényles ou cycloalcényles tels que vinyle, 3-butényle, 5-hexényle, 9-décényle, 10-undécényle, 5,9-décadiényle, 6,11-dodecadiényle, cyclopentadiényle, dicyclopentadiényle...

. hydroxyfonctionnels tels que 3-hydroxypropyl, 3-(hydroxyéthoxy)propyl ... ;

5 . époxyfonctionnels tels que 3-glycidoxypropyl, 4-éthanediyle(1,2-époxy-cyclo-hexyl) ... ;

. alkoxyfonctionnels tels que méthoxy, éthoxy, butoxy, octyloxy ... ;

. aryloxyfonctionnels tels que phényloxy ... ;

. acyloxyfonctionnels tels que acétoxy ... ;

. alcénylcarbonyloxyfonctionnels tels que acryloyloxy, méthacryloyloxy ... ;

10 Comme exemple de restes Y, on peut citer les groupes -y-Y', où

. y représente un radical polyvalent hydrocarboné pouvant contenir un ou plusieurs hétéroélément(s) O ou N, tel que les groupes alkylène linéaires ou ramifiés en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement prolongés par des restes bivalents du type

. éthylène amine ou polyéthylèneamine

15 . oxyalkylène ou polyoxyalkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, éventuellement substitué par un radical hydroxy

. hydroxycyclohexylène

. . . . .

. Y' représente un radical éthyléniquement insaturé du type

20 . alcénylcarbonyloxy tel que acryloyloxy, méthacryloyloxy ...

. . . . .

A titre d'exemple de radicaux y on peut citer :

-CH<sub>2</sub>-      -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-      -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-      -CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-

- (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-      -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OCH<sub>2</sub>-      -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>)<sub>29</sub>-

25 - (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-[O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)]-      -(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>-

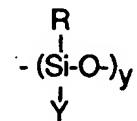
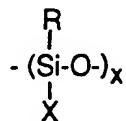
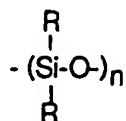
. -(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>9</sub>(OH)-

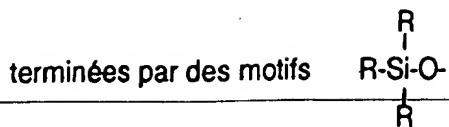
Lesdits polyorganosiloxanes fonctionnalisés contenant les motifs de formule (I) peuvent être des polymères linéaires pouvant éventuellement présenter jusqu'à 50% en poids de ramifications (motifs autres que des motifs "D"), des polymères cycliques ou

30 des polymères tridimensionnels (résines).

Parmi les polyorganosiloxanes fonctionnalisés contenant les motifs de formule (I) on peut tout particulièrement citer les polydiorganosiloxanes linéaires présentant les séquences suivantes

35





$\alpha$ ,  $\chi$  et  $\gamma$  représentant des nombres entiers ou décimaux dont la valeur est telle que ledit polyorganosiloxane présente

- une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 1000 à 50 000, de préférence de l'ordre de 2000 à 30 000
- de 0 à 100 milliéquivalents, de préférence de 5 à 50 milliéquivalents, de fonctions X pour 100 grammes de polyorganosiloxane
- 10 - au moins 200 milliéquivalents, de préférence de 200 à 500 milliéquivalents, de restes Y pour 100 grammes de polyorganosiloxane.

La nature et les quantités respectives du ou des monomères éthyléniquement insaturé(s) et du polyorganosiloxane fonctionnalisé mises en oeuvre sont choisies afin que le copolymère silicone greffé présente une température de transition vitreuse de 15 l'ordre de 0 à 45°C, de préférence de l'ordre de 15 à 30°C.

Les quantités respectives de monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) et de polyorganosiloxane fonctionnalisé pouvant être mises en oeuvre pour préparer le copolymère silicone greffé, correspondent à un rapport pondéral monomère(s) / polyorganosiloxane de l'ordre de 98-25 / 2-75, de préférence de l'ordre de 95-50 / 5-50.

20 Lesdits copolymères silicones greffés peuvent être notamment obtenus comme décrit dans les demandes de brevet européens EP-A-635 526 et EP-A-644 205 par polymérisation radicalaire en émulsion aqueuse ou en microsuspension d'au moins un monomère éthyléniquement insaturé en présence dudit polyorganosiloxane fonctionnalisé contenant des motifs semblables ou différents de formule (I).

25 On obtient ainsi des dispersions aqueuses présentant généralement un extrait sec de l'ordre de 5 % à 60 %, de préférence de l'ordre de 25 % à 50 % en poids, de particules de granulométrie pouvant aller de 10 nanomètres à 50 micromètres, de préférence de 20 nanomètres à 20 micromètres.

Les quantités de copolymère silicone pouvant être présentes dans les 30 compositions cosmétiques de l'invention peuvent représenter de 0,1 à 50%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5% du poids desdites compositions cosmétiques.

Le copolymère silicone peut être formulé en un grand nombre de compositions cosmétiques pour le cheveu et/ou la peau, comme des formules de rinçage, des lotions, des shampoings, des conditionneurs, des mousses, des gels coiffants ou toute autre 35 formulation pour le coiffage ou pour faciliter le peignage des cheveux, ainsi que les lotions pour les mains ou le corps, les laits de toilette, les compositions démaquillantes, les produits régulant l'hydratation de la peau, les crèmes de soin, les crèmes ou laits de protection contre le soleil et le rayonnement ultra-violet, les préparations anti-acnée, les

analgésiques locaux, les mascaras ; il peut être également utilisé comme constituant de compositions solides compactes et homogènes comme les pains de toilette, les savonnettes.

L'édit copolymère silicone est présent dans la composition cosmétique au sein d'un véhicule compatible avec le cheveu et/ou la peau dont la fonction est d'entrainer l'édit copolymère silicone sur le cheveu et/ou la peau au moment de son application. Ce véhicule peut représenter de 0,5 à 99,5%, de préférence de 5 à 99,5 % du poids de la composition cosmétique.

La présente invention a donc également pour objet une composition cosmétique comprenant :

- de 0,1 à 50 %, de préférence de 0,1 à 5 % en poids du copolymère polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé ci-dessus décrit
- et de 0,5 à 99,5%, de préférence de 5 à 99,5% en poids d'un véhicule compatible avec le cheveu et/ou la peau.

Le terme "compatible avec une application sur le cheveu et/ou la peau" signifie ici que le véhicule n'abime pas ou n'exerce pas d'effets négatifs sur l'aspect du cheveu et/ou de la peau ou ne crée pas d'irritation de la peau et/ou l'oeil et/ou le cuir chevelu.

Les véhicules compatibles avec les formulations décrites dans cette invention comprennent par exemple ceux utilisés dans les sprays, les mousse, les toniques, les gels, les shampoings, ou les lotions de rinçage. Le choix du véhicule approprié dépendra de la nature du copolymère silicone utilisé, et de sa destination, selon que le produit formulé est censé être laissé sur la surface où il a été appliqué (par exemple sprays, mousse, lotion tonique, ou gels) ou rincé après utilisation (par exemple shampoing, conditionneur, lotions de rinçage).

Les véhicules susceptibles d'être utilisés peuvent donc être simples ou complexes, inclure un grand nombre de produits habituellement utilisés dans les compositions cosmétiques pour le cheveu et/ou la peau. Le véhicule peut être de l'eau contenant éventuellement un solvant pour solubiliser ou disperser le copolymère utilisé, tel que les alcools en C1-C6, et leurs mélanges, en particulier méthanol, éthanol, isopropanol, et leurs mélanges. Le véhicule peut aussi contenir une grande variété d'autres composés comme l'acétone, des hydrocarbures (comme l'isobutane, l'hexane, le décène), des hydrocarbures halogénés (comme les fréons), le linalol, des esters (comme l'acétate d'éthyle, le phtalate de dibutyle), et des silicones volatils (en particulier des siloxanes comme le phényl pentaméthyl siloxane, le méthoxypropyl heptaméthyl cyclotérasiloxane, le chloropropyl pentaméthyl disiloxane, l'hydropropyl pentaméthyl disiloxane, l'octaméthyl cyclotérasiloxane, le décaméthyl cyclopenta siloxane, la cyclodiméthicone, et la diméthicone), et leurs mélanges. Lorsque les compositions cosmétiques se présentent sous la forme de sprays, lotions toniques, gels, ou mousse,

les solvants préférentiels comprennent l'eau, l'éthanol, les dérivés volatils de silicone, et leurs mélanges. Les solvants utilisés dans ces mélanges peuvent être miscibles ou non miscibles les uns avec les autres. Les mousses et les sprays aérosol peuvent aussi utiliser n'importe quel propulseur capable de générer les produits sous forme de mousse ou de sprays fins, uniformes. A titre d'exemples, on peut citer le trichlorofluorométhane, le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, le propane, le n-butane, ou l'isobutane.

5 Dans le cas où ces compositions cosmétiques sont utilisées pour une application locale sur la peau, les véhicules doivent avoir de bonnes propriétés esthétiques, être  
10 compatibles avec les copolymères silicones et tous les autres composants, et ne pas poser de problèmes concernant la toxicité et l'irritation.

15 Ces véhicules peuvent prendre un grand nombre de formes, par exemple émulsion, mousses, sprays ... . Par exemple, les véhicules sous forme d'émulsions incluent les émulsions eau dans huile, huile dans eau, et huile dans eau dans silicone. Ces émulsions couvrent une grande plage de viscosité, par exemple de 100 à 200000 mPa.s à 25°C. Ces émulsions peuvent aussi être délivrées sous forme de sprays en utilisant soit un dispositif de type pompe mécanique, soit sous forme d'aérosol préssurisé par l'emploi d'un gaz propulseur.

20 Ces véhicules peuvent aussi être délivrés sous forme de mousse.  
25 On peut citer par exemple les solvants liquides anhydres, comme les huiles, les alcools et les silicones, les mélanges aqueux homogènes comme les mélanges hydroalcooliques, et les versions rhéologiquement modifiées de ces deux systèmes, par exemple quand la viscosité du système a été augmentée par l'addition de gommes, résines, polymères, ou sels).

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir d'autres additifs.

Elles peuvent notamment contenir des résines fixatives dont la structure ne contient pas de motifs silicone.

Ces résines fixatives sont préférentiellement dispersées ou solubilisées dans le véhicule 30 choisi avec le copolymère silicone. Ces résines fixatives peuvent être de nature anionique, cationique, non ionique, amphotère, ou un mélange de ces différentes natures. Celles-ci sont préférentiellement de nature anionique ou amphotère.

Ces résines fixatives sont généralement présentes dans les compositions cosmétiques à des concentrations comprises entre 0.5 et 10%, préférentiellement entre 1 et 5%.

35 Elles sont préférentiellement choisies parmi les résines suivantes : copolymères acrylate de méthyle / acrylamide, copolymères polyvinylméthyléther / anhydride maléique, copolymères acétate de vinyle / acide crotonique, copolymères octylacrylamide / acrylate de méthyle / butylaminoéthylméthacrylate, polyvinylpyrrolidones, copolymères

polyvinylpyrrolidone / méthacrylate de méthyle, copolymères polyvinylpyrrolidone / acétate de vinyle, alcools polyvinyliques, copolymères alcool polyvinylique / acide crotonique, copolymères alcool polyvinylique / anhydride maléique, hydroxypropyl celluloses, hydroxypropyl guars, polystyrène sulfonates de sodium, terpolymères

5 polyvinylpyrrolidone / éthyl méthacrylate/ acide méthacrylique, monométhyl éthers de poly(méthylvinyl éther / acide maléique), les copolymères polytéraphthalate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol, les copolymères polytéraphthalate d'éthylène glycol / polyéthylène glycol / polyisophthalate sulfonate de sodium, et leurs mélanges.

De plus, des résines cationiques peuvent également être utilisées. Ces résines

10 cationiques dérivent en tout ou partie de monomères cationiques comme par exemple le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternarisé, le chlorure d'ammonium de diallyldiméthyle, ou leurs mélanges. Ces résines cationiques peuvent aussi être à base de polymères naturels hydrosolubles, comme par exemple, les polysaccharides cationiques comme le guar cationique, la

15 cellulose cationique, ou leurs mélanges.

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des dérivés polymériques exerçant une fonction protectrice.

Ces dérivés polymériques peuvent être présents en quantités de l'ordre de 0,01-10%, de préférence environ 0,1-5%, et tout particulièrement de l'ordre de 0,2-3% en poids,

20 dérivés polymériques tels que

- . les dérivés cellulosiques tels que les hydroxyéthers de cellulose, la méthylcellulose, l'éthylcellulose, l'hydroxypropyl méthylcellulose, l'hydroxybutyl méthylcellulose
- . les polyvinylesters greffés sur des troncs polyalkylenes tels que les polyvinylacétates greffés sur des troncs polyoxyéthylènes (EP-A-219 048)

25 . les alcools polyvinyliques

- . les copolymères polyesters à base de motifs ethylène téraphthalate et/ou propylène téraphthalate et polyoxyéthylène téraphthalate, avec un rapport molaire (nombre de motifs) ethylène téraphthalate et/ou propylène téraphthalate / (nombre de motifs) polyoxyéthylène téraphthalate de l'ordre de 1/10 à 10/1, de préférence de l'ordre de 1/1 à 9/1, les

30 polyoxyéthylène téraphthalates présentant des unités polyoxyéthylène ayant un poids moléculaire de l'ordre de 300 à 5000, de préférence de l'ordre de 600 à 5000 (US-A-3 959 230, US-A-3 893 929, US-A-4 116 896, US-A-4 702 857, US-A-4 770 666) ;

- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par sulfonation d'un oligomère dérivé de l'alcool allylique éthoxylé, du diméthyltéraphthalate et du 1,2 propylène diol, présentant

35 de 1 à 4 groupes sulfonés (US-A-4 968 451)

- . les copolymères polyesters à base de motifs propylène téraphthalate et polyoxyéthylène téraphthalate et terminés par des motifs éthyles, méthyles (US-A-4 711 730) ou des oligomères polyesters terminés par des groupes alkylpolyéthoxy (US-A-4 702 857) ou

des groupes anioniques sulfopolyéthoxy (US-A-4 721 580), sulfoaroyles (US-A-4 877 896)

- . les polyesters-polyuréthanes obtenus par réaction d'un polyesters de masse moléculaire en nombre de 300-4000 obtenus à partir d'acide adipique et/ou d'acide téréptalique et/ou d'acide sulfoisophthalique et d'un diol de masse inférieure à 300, sur un prépolymère à groupements isocyanates terminaux obtenus à partir d'un polyoxyéthylène glycol de masse moléculaire de 600-4000 et d'un diisocyanate (FR-A-2 334 698)
- . les monoamines ou polyamines éthoxylées, les polymères d'amines éthoxylées (US-A-4 597 898, EP-A-11 984)
- . les oligomères polyesters sulfonés obtenus par condensation de l'acide isophthalique, du sulfosuccinate de diméthyle et de diéthylène glycol (FR-A-2 236 926)

Les performances des compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent aussi être améliorées par l'emploi d'agents plastifiants. L'agent plastifiant pourra 15 constituer entre 0.1 à 20% de la formulation de préférence de 1 à 15%. Parmi les agents plastifiants particulièrement utiles, on peut citer les adipates, les phtalates, les isophthalates, les azélates, les stéarates, les copolyols silicones, les glycols, l'huile de ricin, ou leurs mélanges.

Ces compositions cosmétiques peuvent aussi contenir des agents tensioactifs qui 20 servent à disperser, émulsionner, solubiliser, stabiliser divers composés utilisés pour leurs propriétés émollientes ou humectantes. Les agents tensioactifs sont utilisés dans ces compositions à des concentrations variant de 0.05 à 50 % en poids de la préparation. On retrouve ainsi des tensioactifs anioniques, non-ioniques, cationiques, zwitterioniques ou amphotères ou des mélanges de ces tensioactifs.

25 Parmi ces agents tensio-actifs des

agents tensio-actifs anioniques tels que

- . les alkylesters sulfonates de formule R-CH(SO<sub>3</sub>M)-COOR', où R représente un radical alkyle en C<sub>8</sub>-20, de préférence en C<sub>10</sub>-C<sub>16</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> et M un cation alcalin (sodium, potassium, lithium), ammonium 30 substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...). On peut citer tout particulièrement les méthyl ester sulfonates dont le radical R est en C<sub>14</sub>-C<sub>16</sub> ;
- . les alkylsulfates de formule RO<sub>2</sub>S<sup>+</sup>M<sup>-</sup>, où R représente un radical alkyle ou hydroxyalkyle en C<sub>10</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>12</sub>-C<sub>20</sub> et tout particulièrement en C<sub>12</sub>-C<sub>18</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 6 motifs, de préférence de 0,5 à 3 motifs OE et/ou OP ;

. les alkylamides sulfates de formule RCONHR'OSO<sub>3</sub>M où R représente un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>, de préférence en C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>, R' un radical alkyle en C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>, M représentant un atome d'hydrogène ou un cation de même définition que ci-dessus, ainsi que leurs dérivés éthoxylénés (OE) et/ou propoxylénés (OP), présentant en moyenne de 0,5 à 60 motifs OE et/ou OP ;

. les sels d'acides gras saturés ou insaturés en C<sub>8</sub>-C<sub>24</sub>, de préférence en C<sub>14</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylbenzènesulfonates en C<sub>9</sub>-C<sub>20</sub>, les alkylsulfonates primaires ou secondaires en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>, les alkylglycérol sulfonates, les acides polycarboxyliques sulfonés décrits dans GB-A-1 082 179, les sulfonates de paraffine, les N-acyl-N-alkyltaurates, les alkylphosphates, les alkylséthionates, les alkylsuccinates les alkylsulfosuccinates, les monoesters ou diesters de sulfosuccinates, les N-acyl sarcosinates, les sulfates d'alkylglycosides, les polyéthoxycarboxylates le cation étant un métal alcalin (sodium, potassium, lithium), un reste ammonium substitué ou non substitué (méthyl-, diméthyl-, triméthyl-, tetraméthylammonium, diméthylpiperidinium ...) ou dérivé d'une alcanolamine (monoéthanolamine, diéthanolamine, triéthanolamine ...) ;

agents tensio-actifs non-ioniques tels que

. les alkylphénols polyoxyalkylénés (polyéthoxyéthylénés, polyoxypropylénés, polyoxybutylénés) dont le substituant alkyle est en C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> et contenant de 5 à 25 motifs oxyalkylénés ; à titre d'exemple, on peut citer les TRITON X-45, X-114, X-100 ou X-102 commercialisés par Rohm & Haas Cy. ;

. les glucosamides, glucamides ;

. les glycérolamides dérivés de N-alkylamines (US-A-5,223,179 et FR-A-1,585,966)

. les alcools aliphatiques en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> polyoxyalkylénés contenant de 1 à 25 motifs oxyalkylénés (oxyéthylène, oxypropylène) ; à titre d'exemple, on peut citer les TERGITOL 15-S-9, TERGITOL 24-L-6 NMW commercialisés par Union Carbide Corp., NEODOL 45-9, NEODOL 23-65, NEODOL 45-7, NEODOL 45-4 commercialisés par Shell Chemical Cy., KYRO EOB commercialisé par The Procter & Gamble Cy.

. les produits résultant de la condensation de l'oxyde d'éthylène avec un composé hydrophobe résultant de la condensation de l'oxyde de propylène avec le propylène glycol, tels les PLURONIC commercialisés par BASF ;

. les oxydes d'amines tels que les oxydes d'alkyl C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> diméthylamines, les oxydes d'alkoxy C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> éthyl dihydroxy éthylamines ;

. les alkylpolyglycosides décrits dans US-A-4 565 647 et leurs polyoxyalkylénés;

. les amides d'acides gras en C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>

. les acides gras éthoxylés

. les amides, amines, amidoamines éthoxylées

agents tensio-actifs cationiques tels que les halogénures d'alkyldiméthylammonium

agents tensio-actifs amphotères et zwitterioniques tels que

- . les alkyl amphi acétates et di-acétates, les alkyl bétaines, les alkyl amidopropyl bétaines, les alkyltriméthylsulfobétaines, les produits de condensation d'acides gras et d'hydrolysats de protéines, les alkylampho-propionates ou -dipropionates, les
- 5 alkylsultaines, les dérivés amphotères des alkylpolyamines comme l'AMPHIONIC XL® commercialisé par RHONE-POULENC, AMPHOLAC 7T/X® et AMPHOLAC 7C/X® commercialisés par BEROL NOBEL sont utilisés pour diminuer l'irritation provoquée par les autres agents tensioactifs, principalement les agents tensioactifs anioniques.
- Pour diminuer encore l'irritation ou l'agression de la peau, on peut aussi rajouter des
- 10 polymères hydrosolubles ou hydrodispersables comme le collagène ou certains dérivés non allergisants de protéines animales ou végétales (hydrolisats de protéines de blé par exemple), des hydrocolloïdes naturels (gomme de guar, de caroube, de tara, ....) ou issus de procédés de fermentation comme la gomme xanthane et les dérivés de ces
- 15 polycarbohydrates comme les celluloses modifiées (par exemple Hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose, celluloses cationiques - les POLYMER JR commercialisés par la société UNION CARBIDE -), les dérivés du guar ou de la caroube comme leurs dérivés cationiques (JAGUAR C13S , JAGUAR C162 commercialisés par RHONE-POULENC) ou des dérivés non-ioniques (par exemple hydroxypropylguar), les dérivés anioniques (carboxyméthylguar) ou les dérivés mixtes non-ioniques/anioniques comme
- 20 les carboxy-hydroxypropyl-guars ou non-ioniques/cationiques. On peut aussi ajouter alternativement ou en association des polymères synthétiques comme les polyacrylates ou des polymères cationiques synthétiques, connus sous le nom générique CTFA de "Polyquaternium", par exemple les polymères MIRAPOL A15 ou MIRAPOL 550 de la société RHONE-POULENC.
- 25 On peut aussi avantageusement ajouter à ces compositions des agents séquestrants des métaux, plus particulièrement ceux séquestrants du calcium comme les ions citrates ou des agents émollients comme les silicones ou des huiles ou corps gras utilisés à ce propos dans l'industrie cosmétique (huiles minérales, esters d'acides gras, triglycérides, silicones, ....).
- 30 A ces ingrédients on rajoute généralement un ou des parfums, des colorants et/ou des agents opacifiants comme des pigments (particules d'oxyde de titane). On peut aussi incorporer dans la composition des agents bactéricides ou fongicides afin d'améliorer la désinfection de la peau comme par exemple le triclosan.
- Parmi les agents humectants, on peut citer le glycérol, le sorbitol, l'urée, le collagène, la
- 35 gélatine, l'aloe vera, l'acide hyaluronique, ...
- Les émollients sont généralement choisis parmi les alkylmonoglycérides, les alkyldiglycérides, les triglycérides comme les huiles extraites des plantes et des végétaux (huiles de palme, de coprah, de graine de coton, de soja, de tournesol, d'olive,

de pépin de raisin, de sésame, d'arachide, de ricin...), ou les huiles d'origine animale (suif, huiles de poisson...), des dérivés de ces huiles comme les huiles hydrogénées,

les dérivés de la lanoline, les huiles minérales ou les huiles paraffiniques, le perhydrosqualane, le squalène, les diols comme le 1-2-propanediol, le 1-3-butanediol,

5 l'alcool cétylique, l'alcool stéarylique, l'alcool oléique, les polyéthylèneglycols ou polypropyléneglycols, les esters gras comme le palmitate d'isopropyl, le cocoate d'éthyl-2-hexyl, le myristyl myristate, les esters de l'acide lactique, l'acide stéarique, l'acide bêhennique, l'acide isostéarique, les huiles silicones regroupant les polydiméthylsiloxanes cycliques, les polydiméthylsiloxanes  $\alpha$ - $\omega$  hydroxylées, les

10 polydiméthylsiloxanes  $\alpha$ - $\omega$  triméthylsilyllés, les polyorganosiloxanes comme les polyalkylméthylsiloxanes, les polyméthylphénylsiloxanes, les polydiphénylsiloxanes, les dérivés aminés des silicones, les cires silicones, les silicones copolyéthers (comme l'huile SILBIONE 70646 commercialisée par la société RHONE-POULENC ou la DC 190 commercialisée par DOW CORNING) ou les dérivés mixtes de silicones incluant 15 différents types de dérivation (comme les copolymères mixtes polyalkylméthylsiloxanes-silicones copolyéthers).

A ces composés, on peut ajouter en association des poudres ou des particules minérales comme du carbonate de calcium, des oxydes minéraux sous forme de poudre ou sous forme colloïdale (particules de taille inférieure ou de l'ordre de un micromètre, 20 parfois de quelque dizaines de nanomètres) comme du dioxyde de titane, de la silice, des sels d'aluminium utilisés généralement comme antitranspirants, du kaolin, du talc, des argiles et leurs dérivés ...

Des agents conservateurs comme les méthyl, éthyl, propyl et butyl esters de l'acide p-hydroxybenzoïque, le benzoate de sodium, le GERMABEN (nom de marque) ou tout 25 agent chimique évitant la prolifération bactérienne ou des moisissures et utilisé traditionnellement dans les compositions cosmétiques sont généralement introduits dans ces compositions à hauteur de 0,01 à 3 % en poids. La quantité de ces produits est généralement ajustée pour éviter toute prolifération de bactéries, moisissures ou levures dans les compositions cosmétiques.

30 Alternativement à ces agents chimiques, on peut parfois utiliser des agents modifiants l'activité de l'eau et augmentant fortement la pression osmotique comme les carbohydrates ou des sels.

Pour protéger la peau ou les cheveux des agressions du soleil et des rayons UV, on peut ajouter à ces formulations des filtres solaires qui sont soient des composés 35 chimiques absorbant fortement le rayonnement UV comme les composés autorisés dans la directive Européenne N° 76/768/CEE, ses annexes et les modifications ultérieures de cette directive ou le dioxyde de titane ou les oxydes de cérium sous forme de poudre ou de particules colloïdales. Ces poudres peuvent éventuellement être

traitées en surface pour augmenter l'efficacité de leur action anti-UV ou pour faciliter leur incorporation dans les formulations cosmétiques ou pour inhiber la photoréactivité de surface.

Des parfums, des colorants ou des pigments peuvent être ajoutés pour augmenter

5 l'agrément lors de l'utilisation de la composition par le consommateur.

Finalement, la composition peut aussi contenir des polymères viscosants ou gélifiants, comme les polyacrylates réticulés -CARBOPOL commercialisés par GOODRICH-, les dérivés de la cellulose comme l'hydroxypropylcellulose, la carboxyméthylcellulose, les guars et leurs dérivés, la caroube, la gomme de tara ou de cassia, la gomme xanthane,

10 les alginates, les carraghénannes, les dérivés de la chitine comme le chitosan ... utilisés seuls ou en association, ou les mêmes composés, généralement sous la forme de polymères hydrosolubles modifiés par des groupements hydrophobes liés de manière covalente au squelette polymère comme décrit dans le brevet WO 92/16187 et/ou de l'eau pour amener le total des constituants de la formulation à 100 %.

15 Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent également contenir des agents dispersants polymériques en quantité de l'ordre de 0,1-7% en poids, pour contrôler la dureté en calcium et magnésium, agents tels que

- . les sels hydrosolubles d'acides polycarboxyliques de masse moléculaire de l'ordre de 2000 à 100 000, obtenus par polymérisation ou copolymérisation d'acides carboxyliques

20 éthyléniquement insaturés tels que acide acrylique, acide ou anhydride maleique, acide fumarique, acide itaconique, acide aconitique, acide mesaconique, acide citraconique, acide méthylénemalonique, et tout particulièrement les polyacrylates de masse moléculaire de l'ordre de 2 000 à 10 000 (US-A-3 308 067), les copolymères d'acide arylique et d'anhydride maleique de masse moléculaire de l'ordre de 5 000 à 75 000

25 (EP-A-66 915)

- . les polyéthylèneglycols de masse moléculaire de l'ordre de 1000 à 50 000

Les compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention peuvent aussi contenir tout type de produits visant à modifier de manière temporaire la coloration externe d'une surface corporelle. A titre d'exemples, on peut citer les produits colorants pour le

30 cheveu, les produits de maquillage comme les rouges à lèvres, vernis à ongles, ou produits pour paupières et cils.

Parmi les agents colorants pouvant être utilisés comme constituants des compositions cosmétiques faisant l'objet de l'invention, on peut citer les produits décrits dans l'annexe IV ("list of colouring agents allowed for use in cosmetic products") de la directive

35 européenne n° 76/768/CEE du 27 juillet 1976 dite directive cosmétique.

Les compositions résultant de cette invention peuvent être aussi utilisées dans des formulations de pains de toilettes appelées savonnettes ou savons.

Les compositions classiques de pains de toilette comprennent généralement des sels d'acide gras utilisés en association avec des tensioactifs de l'invention et éventuellement des tensio-actifs autres que les sels d'acides gras ou les acides gras eux-mêmes. Ces compositions peuvent même ne contenir aucun acide gras ou sel d'acide gras et leurs formulations reposent alors sur d'autres tensioactifs comme par exemple les alkyl isethionates de sodium en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> ou les alkylsulfates de sodium en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub>.

A ces compositions on peut aussi ajouter différents constituants utiles pour favoriser l'hydratation de la peau comme certains carbohydrates (glycerol, sorbitol par exemple), des polyéthylènes glycol ou polypropylène glycol, des dérivés alcoxylés des sucres ou de leurs dérivés (méthyl glucose par exemple), des polymères hydrosolubles ou hydrodispersables comme le collagène ou certains dérivés non allergisants de protéines animales ou végétales (hydrolysats de protéines de blé par exemple), des hydrocolloïdes naturels (gomme de guar, de caroube, de tara ...) ou issus de procédés de fermentation comme la gomme xanthane et les dérivés de ces polycarbohydrates comme les celluloses modifiées (par exemple Hydroxyéthylcellulose, carboxyméthylcellulose, celluloses cationiques comme les POLYMER JR® commercialisés par la société UNION CARBIDE), les dérivés du guar ou de la caroube comme leurs dérivés cationiques (JAGUAR C13S®, JAGUAR C162® commercialisés par RHONE-POULENC) ou des dérivés non-ioniques (par exemple hydroxypropylguar), les dérivés anioniques (carboxyméthylguar) ou les dérivés mixtes non-ioniques/anioniques comme les carboxy-hydroxypropyl-guars ou non-ioniques/cationiques. On peut aussi ajouter alternativement ou en association des polymères synthétiques comme les polyacrylates ou des polymères cationiques synthétiques, connus sous le nom générique CTFA de "Polyquaternium", par exemple les polymères MIRAPOL A15® ou MIRAPOL 550® de la société RHONE-POULENC.

On peut aussi avantageusement ajouter à ces compositions des agents séquestrants des métaux, plus particulièrement ceux séquestrants du calcium comme les ions citrates ou des agents émollients comme les silicones ou des huiles ou corps gras utilisés à ce propos dans l'industrie cosmétique (huiles minérales, esters d'acides gras, triglycérides, silicones, ....).

A ces ingrédients on rajoute généralement un ou des parfums, des colorants et/ou des agents opacifiants comme des pigments (particules d'oxyde de titane). On peut aussi incorporer dans la composition des agents bactéricides ou fongicides afin d'améliorer la désinfection de la peau.

Dans un pain de toilette dont la formulation est constituée principalement de savons d'acides gras monocarboxyliques (sels de sodium, potassium, mono-, di- ou tri-

éthanolammonium) ; les teneurs en savons d'acides gras sont généralement de plus de 25 % en poids de la formulation, généralement de 30 à 95 % en poids.

Dans un pain de toilette dont la formulation repose sur d'autres constituants principaux que les savons d'acides gras, on trouve dans la formulation de 0 à 50 % en poids,

5 préférentiellement de 1 à 40 % en poids de ces savons d'acides gras.

Ces compositions de pains de toilettes peuvent aussi contenir de 0 à 95%, de préférence de 0 à 60% d'agents tensioactifs autres que des savons, notamment les C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> alkyl ou alkényl iséthionates, de même que les compositions résultant de cette invention, les alkylampho-propionates ou -dipropionates.

10 De 1 à 15% d'acides gras libres en C<sub>8</sub>-C<sub>22</sub> peuvent aussi être introduits dans les compositions de savons en tant qu'agents surgraissants ou pour modifier l'aspect et le caractère crèmeux de la mousse lors du lavage.

On peut aussi retrouver dans ces compositions des cires comme des cires paraffiniques, des cires naturelles comme la cire d'abeille ou l'ozokérite ou des cires

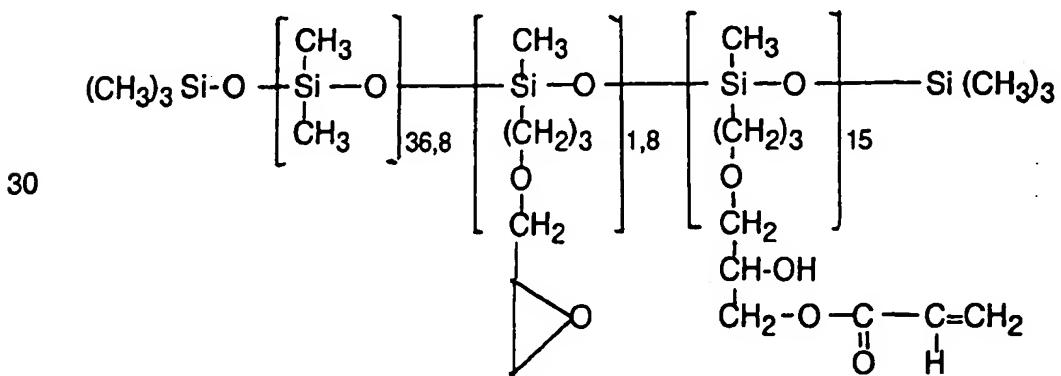
silicones. Ces cires sont avantageusement utilisées pour améliorer l'aspect, la tenue, la processabilité et la conservation au stockage des pains de toilettes.

**Les exemples suivants sont donnés à titre illustratif.**

20

### Exemple 1:

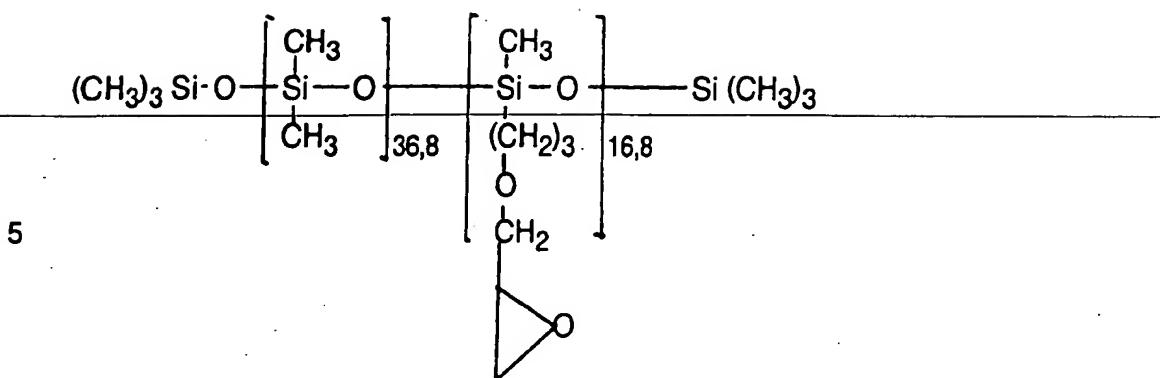
25 On prépare une huile organopolysiloxane insaturée (H1) de formule moyenne



35

**à partir des réactifs suivants :**

- 100 g d'une huile polyorganosiloxane titrant 290 meq/100g de fonctions glycidyléther, de formule



10 - 21 g d'acide acrylique  
- 0,03 g d'hydroquinone (inhibiteur de polymérisation thermique)  
- 0,2 g de 1,4 diazabicyclo [2,2,2] octane  
- 50 g de toluène

La réaction est réalisée dans un réacteur sous azote, la température du milieu réactionnel étant portée et maintenue à 100°C jusqu'à ce qu'on observe par titrage un taux de conversion de la fonction oxirane d'environ 90%.

On élimine par distillation sous pression réduite (266 Pa) les solvants et l'acide acrylique non réagi.

### Préémulsion

Dans un becher de 1 l on mélange :

20 - 141 g de méthacrylate de méthyle  
- 135 g d'acrylate de méthyle  
- et 9 q d'acide acrylique.

On ajoute sous agitation 15 g de l'huile (H1) préparée ci-dessus.

**Le milieu est laissé sous agitation jusqu'à complète dissolution.**

25 Dans un becher, on mélange 180 g d'eau désionisée, 3,9 g d'une solution aqueuse de dodecylbenzenesulfonate de sodium (DBS-Na) à 38,5 % en poids.

On introduit dans cette solution et sous agitation le mélange monomères acryliques / diorganopolysiloxane. Le mélange obtenu est émulsifié à l'aide d'un homogénéiseur de type ULTRA-TURAX® (commercialisé par PROLABO) pendant 5 minutes à 20000

30 tours/minute. On obtient ainsi une préémulsion des monomères et de l'huile silicone fonctionnalisée.

## Polymérisation

Dans un réacteur d'un litre, on introduit 198,5 g d'eau que l'on porte à 82°C sous agitation.

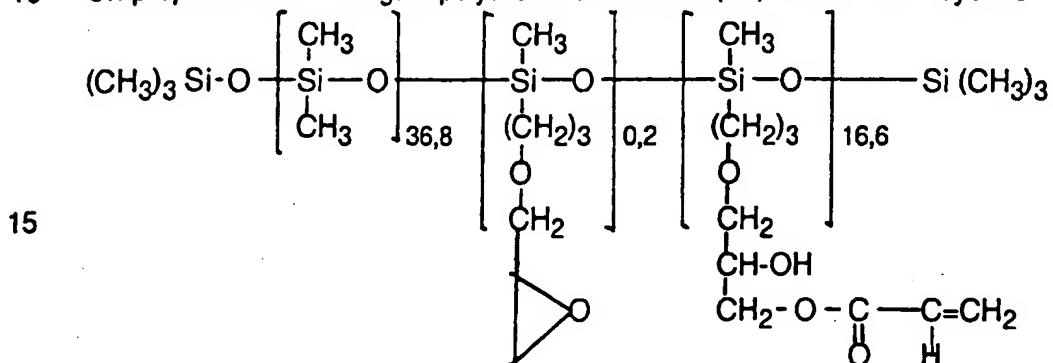
35 On ajoute ensuite :

- 20 g de la préémulsion préparée ci-dessus,
- 0,90 g de persulfate d'ammonium.

On attend 15 minutes pour que l'amorçage de la réaction s'effectue, puis on ajoute sur une durée de 4 heures, le reste de la préémulsion, soit 463,90 g. On laisse cuire à 82°C pendant 30 minutes. On refroidit à 60°C et on ajoute 0,42 g d'hydroperoxyde de tertiobutyle et 0,18 g de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. On maintient la température à 60°C pendant 30 minutes et on refroidit à température ambiante. On neutralise avec une solution d'ammoniaque diluée à 20 %. On obtient un latex à 40 % d'extrait sec, qui présente une très bonne stabilité au stockage.

## Exemple 2

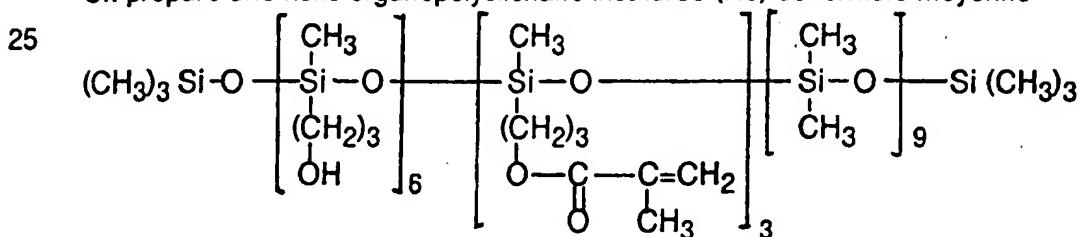
10 On prépare une huile organopolysiloxane insaturée (H2) de formule moyenne



selon le mode opératoire de l'exemple 1, à partir des mêmes réactifs, et ce en même quantité, la réaction étant toutefois poussée jusqu'à observer par titrage un taux de conversion de la fonction oxirane de 98%.

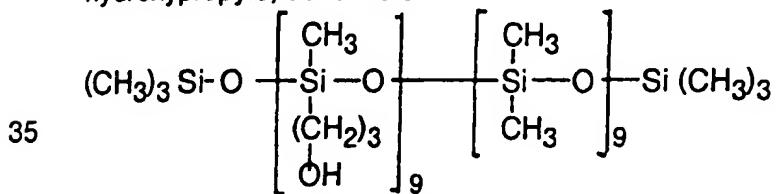
### **Exemple 3**

On prépare une huile organopolysiloxane insaturée (H3) de formule moyenne



30 à partir des réactifs suivants :

- 40 g d'une huile polyorganosiloxane titrant 468 meq/100g de fonctions gamma-hydroxypropyle, de formule



- 65,5 g de méthacrylate de méthyle
- 1,13 g d'oxyde de n-butylétain

- 0,26 g d'hydroquinone

On effectue la réaction pendant 1 heure à 100°C, puis en fin de réaction on élimine l'excès de méthacrylate de méthyle par distillation pendant 1 heure sous 0,4 KPa.

Préémulsion :

5 On introduit dans un réacteur d'un litre, sous forte agitation (homogénéiseur ULTRA-TURRAX®) :

- 141 g de méthacrylate de méthyle,
- 120 g d'acrylate de butyle,
- 380 g d'eau désionisée,

10 - 9 g d'acide acrylique,

- 30 g de l'huile silicone (H2) préparée ci-dessus
- 3,5 g de peroxyde de lauroyle,
- 3,9 g d'une solution aqueuse de DBS-Na à 38,5 % en poids,

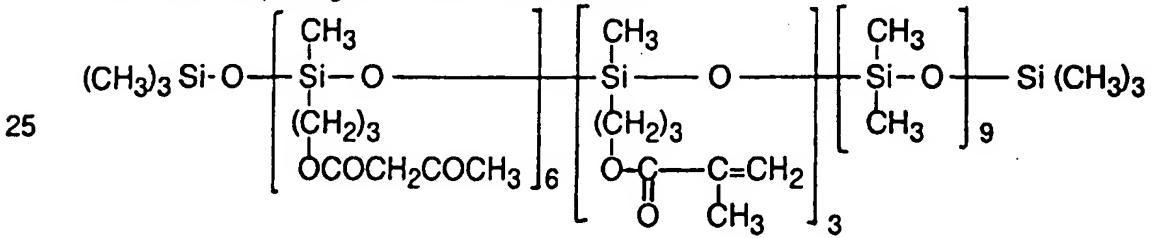
Polymérisation :

15 On chauffe la préémulsion à 70°C sous agitation et maintient cette température pendant toute la durée de réaction, soit 5 heures. On neutralise par ajout d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 20 %.

On obtient un latex à 40% d'extrait sec.

20 Exemple 4 :

On prépare une huile organopolysiloxane insaturée (H4) de formule moyenne suivante, titrant 220 meq/100 g de fonction acétoacétate



à partir de

- 100g de l'huile silicone (H2) ci-dessus
- 1ml de triéthylamine
- 150 ml de toluène
- 27,7 g de dicétène

La réaction est réalisée à une température de 50°C pendant 1 heure après la fin de l'introduction du dicétène.

35 L'excès de dicétène est évaporé sous pression réduite (0,7 KPa) à 50-60°C.

Préémulsion :

On introduit dans un réacteur d'un litre, sous forte agitation (homogénéiseur ULTRA-TURRAX®)

- 141 g de méthacrylate de méthyle,
- 105 g d'acrylate de butyle,

---

- 9 g d'acide acrylique,
- 380 g d'eau désionisée,

5 - 45 g de l'huile silicone (H3),

- 7,8 g d'une solution aqueuse de DBS-Na à 38,5 % en poids,
- 2,5 g d'azobisisobutyronitrile (AIBN).

Polymérisation :

On chauffe la préémulsion à 65°C sous agitation et maintient cette température pendant

10 6 heures. On neutralise par ajout d'une solution aqueuse de carbonate de sodium.

On obtient un latex à 40% d'extrait sec.

**Exemple 5 : composition d'un spray fixant pour cheveux**

composant	% poids
produit de l'un des exemples 1-4	3
éthanol	75
parfum	0.1
gaz propulseur	qsp 100

15

**Exemple 6 : shampoing structurant**

composant	% poids
<u>agent structurant</u>	
produit de l'un des exemples 1-4	2
octaméthyl cyclotétra siloxane	2
<u>premix</u>	
gomme silicone	0.5
dimethicone	0.5
<u>mix principal</u>	
lauryl sulfate d'ammonium	11
coco ampho diacétate	2
éthylène glycol distéarate	1
gomme xanthane	1
conservateur	1.2
acide citrique qsp pH 6.5	qsp pH 6.5
eau distillée	qsp 100

L'agent structurant et le prémix sont préparés séparément de manière conventionnelle. Le Mix principal est préparé en dissolvant d'abord la gomme xanthane dans l'eau. Puis les autres composés sont ajoutés et le mix principal chauffé sous agitation à 80°C pendant 30 minutes. L'agent structurant et le prémix sont alors ajoutés de manière séquentielle, puis on laisse le mélange résiduel revenir à température ambiante sous agitation.

### Exemple 7 : shampoing

10

composant	% poids
lauryl sulfate d'ammonium	7
lauryl ether sulfate d'ammonium	5
coco ampho diacétate	4
produit de l'un des exemples 1-4	1
hydroxypropyl guar	1
conservateur	0.4
eau distillée	qsp 100

### Exemple 8 : shampoing conditionneur

composant	% poids
<u>agent structurant</u>	
produit de l'un des exemples 1-4	1
phenyl pentaméthyl disiloxane	4
<u>prémix silicone</u>	
gomme silicone	0.3
octa méthyl térasiloxane	1.7
<u>mix principal</u>	
alcools cétylique/stéarique	1.7
guar hydroxypropyl trimonium chlorure	0.85
hydroxypropyl guar	0.5
ceteareth-20	0.35
parfum	0.2
diméthicone copolyol	0.2
conservateur	0.04
eau distillée	qsp 100

**Exemple 9 : gel coiffant**

5

composant	% poids
produit de l'un des exemples 1-4	2
hydroxypropyl guar	0.75
triéthanolamine	1
colorant	0.05
parfum	0.1
laureth-23	0.1
eau distillée	qsp 100

10   **Exemple 10 : gel douche conditionneur**

Composant	CTFA	% p/p
eau distillée	eau	qsp 100
EMPICOL ESB	Sodium Laureth-2 Sulfate	25.0
MIRANOL ULTRA C32	Sodium Cocoamphoacetate	10.0
GEROPON TC42	Sodium Methyl Cocoyl Taurate	12.0
produit de l'un des exemples 1-4		0.3
Glycerol	Glycerol	1.0
SILBIONE 71834	Diphenyldimethicone emulsion	2.00
MIRASHEEN 202		8.0
Germaben II		0.20
Fragance (PARFEX 49902)		0.20
Citric Acid	Citric Acid	qsp pH 6,5
NaCl	sodium chloride	qsp *

qsp \* : qsp pour obtenir une viscosité de 4000 mPa.s à 25°C

**Exemple 11 : mousse coiffante**

composant	% p/p
eau	qsp 100
produit de l'un des exemples 1-4	3
coco ampho diacétate	0.5
sodium méthyl oleyl taurate	2
DMDM hydantoine	0.8
alcool isostéarique éthoxylé	0.1
parfum	0.1
gaz propulseur	7
EDTA disodique	0.2

5

**Exemple 12 : composition anti-acnée**

composant	% p/p
eau	qsp 100
acide salicylique	2
produit de l'un des exemples 1-4	2
éthanol	40

## **REVENDICATIONS**

2) Composition cosmétique selon la revendication 1), caractérisée en ce que le ou les monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) dont dérive ledit polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé est ou sont choisi(s) parmi les esters monoéthyléniquement insaturés d'acides carboxyliques saturés, les esters saturés ou amides d'acides carboxyliques monoéthyléniquement insaturés, les nitriles monoéthyléniquement insaturés, les acides carboxyliques monoéthyléniquement insaturés, les hydroxyalkyl- ou

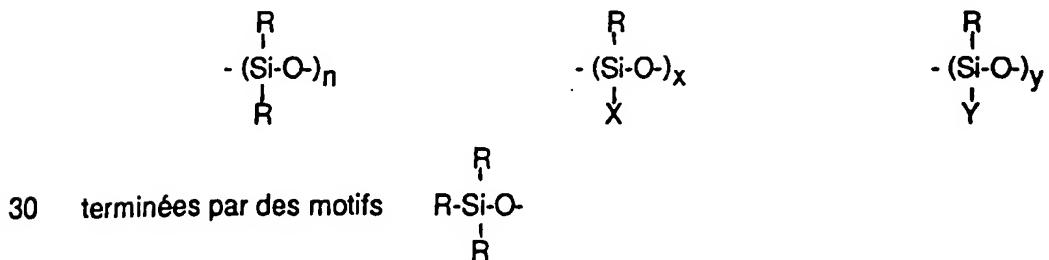
aminoalkyl- esters d'acides carboxyliques monoéthyléniquement insaturés, les monomères vinylaromatiques, l'acrylate ou le méthacrylate de dicyclopentadiényle.

3) Composition cosmétique selon la revendication 2), caractérisée en ce que le ou  
5 les monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) dont dérive ledit polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé est ou sont choisi(s) parmi les acrylates ou méthacrylates de méthyle, éthyle, butyle, l'acide acrylique ou méthacrylique.

4) Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1) à 3),  
10 caractérisée en ce que la fonction réactive X est choisie parmi la fonction hydrogénio ou un groupe hydrocarboné alcényle, cycloalcényle, hydroxyfonctionnel, époxyfonctionnel, alkoxyfonctionnel, aryloxyfonctionnel, acyloxyfonctionnel, alcénylcarbonyloxyfonctionnel contenant de 1 à 22 atomes de carbone.

15 5) Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1) à 4), caractérisée en ce que le reste Y est un groupe  $-y-Y'$ , où  
. y représente un radical polyvalent alkylène linéaire ou ramifié en C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, éventuellement prolongé par des restes bivalents éthylène amine ou polyéthylèneamine, oxyalkylène ou polyoxyalkylène en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> éventuellement substitué par un radical  
20 hydroxy, hydroxycyclohexylène  
. Y représente un radical alcénylcarbonyloxy.

6) Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1) à 5), caractérisée en ce que ledit polyorganosiloxane fonctionnalisé contenant les motifs de  
25 formule (I) est un polydiorganosiloxane linéaire présentant les séquences suivantes



35  $\Delta$ , x et y représentant des nombres entiers ou décimaux dont la valeur est telle que ledit polyorganosiloxane présente  
- une masse moléculaire moyenne de l'ordre de 1000 à 50 000, de préférence de l'ordre de 2000 à 30 000  
- de 0 à 100 milliéquivalents, de préférence de 5 à 50 milliéquivalents, de fonctions X pour 100 grammes de polyorganosiloxane

- au moins 200 milliéquivalents, de préférence de 200 à 500 milliéquivalents, de restes Y pour 100 grammes de polyorganosiloxane.

7) Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1) à 6),  
5 caractérisée en ce que ledit polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé présente une température de transition vitreuse de l'ordre de 0 à 45°C, de préférence de l'ordre de 15 à 30°C.

8) Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1) à 7),  
10 caractérisée en ce que les quantités respectives de monomère(s) éthyléniquement insaturé(s) et de polyorganosiloxane fonctionnalisé mises en oeuvre pour préparer ledit polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé, correspondent à un rapport pondéral monomère(s) / polyorganosiloxane fonctionnalisé de l'ordre de 98-25 / 2-75, de préférence de l'ordre de 95-50 / 5-50.

15 9) Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1) à 8), caractérisée en ce qu'elle comprend de l'ordre de 0,1 à 50%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5% de son poids dudit polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé.

20 10) Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1) à 9), caractérisée en ce qu'elle comprend  
- de l'ordre de 0,1 à 50%, de préférence de l'ordre de 0,1 à 5% de son poids dudit polyorganosiloxane fonctionnalisé greffé  
- et de l'ordre de 0,5 à 99,5%, de préférence de l'ordre de 5 à 99,5% de son poids d'un  
25 véhicule compatible avec le cheveu et/ou la peau.

11) Composition cosmétique selon l'une quelconque des revendications 1) à 10), sous forme de formule de rinçage, lotion, shampoing, conditionneur pour cheveux, mousse ou gel pour le coiffage ou le peignage des cheveux, lotion pour les mains ou le  
30 corps, lait de toilette, composition démaquillante, produit régulant l'hydratation de la peau, crème de soin, crème ou lait de protection contre le soleil et le rayonnement ultra-violet, préparation anti-acnée, analgésique local, mascara, pain de toilette, savonnette.

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

## RAPPORT DE RECHERCHE

## PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheZ/40037  
N° d'enregistrement  
nationalFA 519318  
FR 9512208

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			Revendications concer nées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes		
X	US 5 262 087 A (TACHIBANA KIYOMI ET AL) 16 Novembre 1993 * colonne 1, ligne 6 - ligne 14; revendications 1-13 *	1-11	
X	EP 0 388 582 A (KOBAYASHI KOSE CO) 26 Septembre 1990 * revendications 1-10 *	1-11	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K C08F
1	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
	7 Août 1996	Stienon, P	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**